

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002939

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-048818
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 8 8 1 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

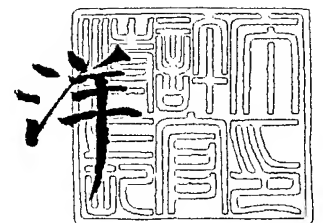
J P 2 0 0 4 - 0 4 8 8 1 8

出 願 人
Applicant(s): ユニケミカル株式会社

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



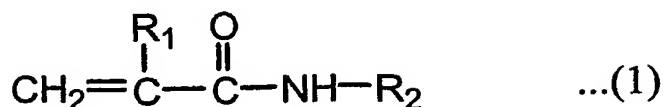
【書類名】 特許願
【整理番号】 UCK-0039
【提出日】 平成16年 2月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 20/56
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県生駒郡三郷町城山台 5 - 1 1 - 1 2
 【氏名】 神崎 吉夫
【特許出願人】
 【識別番号】 592187833
 【氏名又は名称】 ユニケミカル株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100080012
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高石 橘馬
 【電話番号】 03(5228)6355
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009324
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【物件名】 図面 1
 【包括委任状番号】 9806402

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式(1):

【化 1】

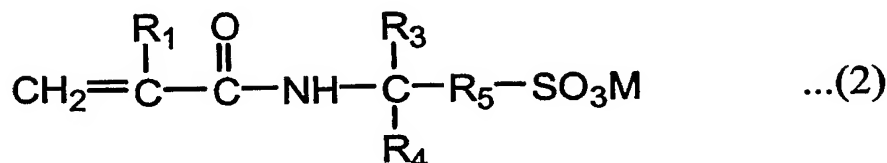


(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物とを反応させ、得られた反応生成物を加水分解してなることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物において、前記(メタ)アクリルアミド単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド及び下記式(2):

【化 2】

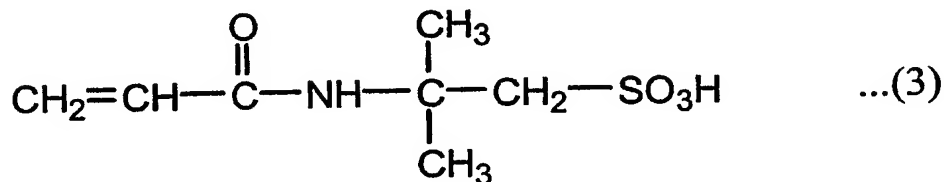


(ただしR₁は水素又はメチル基であり、R₃及びR₄は水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、R₅は炭素数1～3のアルキレン基であり、Mは水素、金属又は3級アミン残基を表す。)により表されるアクリルアミドアルカンサルホン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物において、前記アクリルアミドアルカンサルホン酸塩は、下記式(3):

【化 3】



により表されるターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸であることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

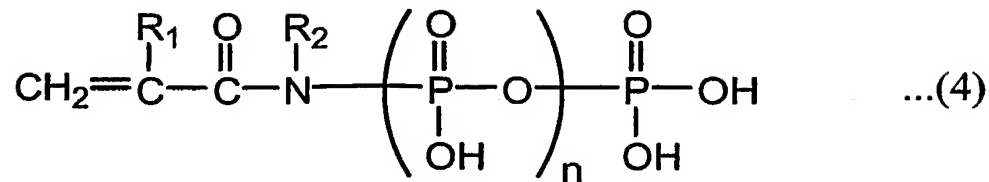
【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物において、前記リン酸源化合物は無水リン酸であることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物において、下記式(4):

【化 4】

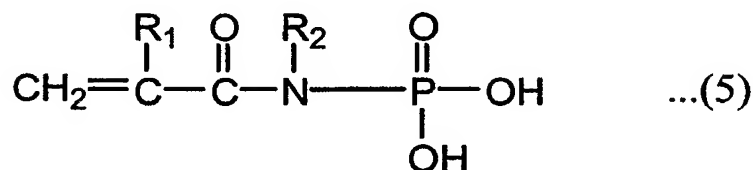


(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基であり、nは0～2の整数を表す。)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体を含むことを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

【請求項 6】

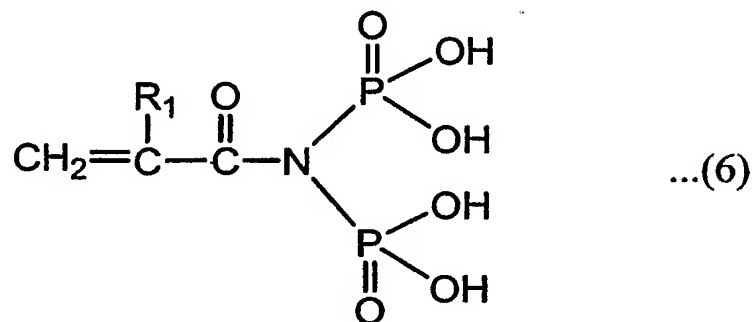
請求項 1～5 のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物において、下記式(5)：

【化 5】



(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体、及び／又は下記式(6)：

【化 6】



(但しR₁は水素又はメチル基である。)により表されるジホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体を含むことを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物において、前記式(5)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体及び前記式(6)により表されるジホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体の合計含有率は、前記リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物全体を100質量%として、5質量%以上であることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物において、未反応の前記(メタ)アクリルアミド単量体及び／又は副生した(メタ)アクリロニト

リルを含むことを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物を重合してなることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド重合体。

【請求項 10】

請求項 1～8 のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と、共重合し得る他の不飽和単量体とを共重合してなることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体。

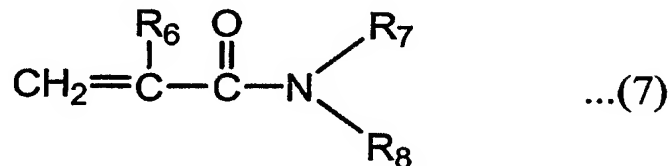
【請求項 11】

請求項 10 に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体において、前記他の不飽和単量体は、(a) 分子内に 1 個以上のエチレン性不飽和結合と官能基とを有する不飽和単量体及び／又は (b) 分子内に 1 個以上のエチレン性不飽和結合を有するが官能基を有しない不飽和単量体であり、前記官能基を有する不飽和単量体は、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基、アルコール性水酸基及びアルキルアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を有し、前記官能基を有しない不飽和単量体は (メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリル酸アミド類、置換又は無置換のスチレン類、及びビニル類からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体。

【請求項 12】

請求項 10 又は 11 に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体において、前記他の不飽和単量体は、下記式 (7)：

【化 7】



(但し R₆ は水素又はメチル基であり、R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立にアルキル基を表す。) により表される N, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドであることを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体。

【請求項 13】

請求項 9 に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド重合体及び／又は請求項 10～12 のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体からなることを特徴とする導電性樹脂。

【請求項 14】

(a) 請求項 13 に記載の導電性樹脂と、(b) ビニル系親水性高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、メラミン樹脂、ポリアセタール、水溶性ウレタン、並びにセルロース及びその変性物からなる群から選ばれた少なくとも一種の他の樹脂とを含むことを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の導電性樹脂組成物において、前記ビニル系親水性高分子はポリビニルアルコールであることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項 16】

請求項 14 又は 15 に記載の導電性樹脂組成物において、前記導電性樹脂組成物は、前記導電性樹脂と前記他の樹脂を含むポリマー溶液を加熱処理することにより得られたものであることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項 17】

請求項 13 に記載の導電性樹脂又は請求項 14～16 のいずれかに記載の導電性樹脂組成物を含

むことを特徴とする固体高分子電解質。

【請求項 18】

請求項17に記載の固体高分子電解質からなる膜を用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 19】

請求項13に記載の導電性樹脂を含むことを特徴とするコーティング剤。

【請求項 20】

請求項19に記載のコーティング剤において、ビニル系親水性高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、メラミン樹脂、ポリアセタール、水溶性ウレタン、並びにセルロース及びその変性物からなる群から選ばれた少なくとも一種の他の樹脂を含有することを特徴とするコーティング剤。

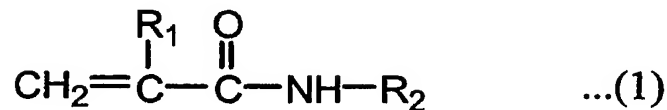
【請求項 21】

請求項20に記載のコーティング剤において、前記ビニル系親水性高分子はポリビニルアルコールであることを特徴とするコーティング剤。

【請求項 22】

活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒中で、下記式(1)：

【化8】

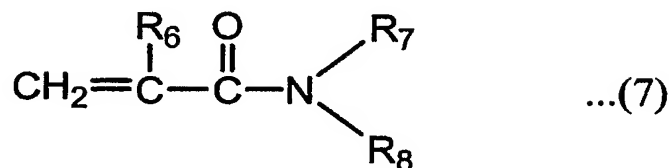


(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物とを反応させ、得られた反応生成物を加水分解することを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物の製造方法。

【請求項 23】

請求項22に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物の製造方法において、前記溶媒として下記式(7)：

【化9】



(但しR₆は水素又はメチル基であり、R₇及びR₈はそれぞれ独立にアルキル基を表す。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いることを特徴とする方法。

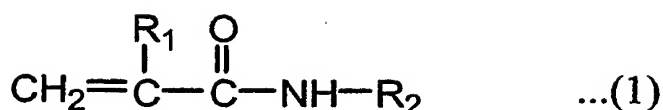
【請求項 24】

請求項23に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物の製造方法において、前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドとしてN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドを用いることを特徴とする方法。

【請求項 25】

活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒中で、下記式(1)：

【化10】

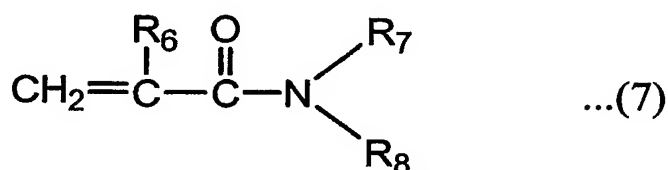


(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物を反応させ、得られた反応生成物を加水分解し、(a)得られたリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物を重合するか、(b)前記リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と、共重合し得る他の不飽和単量体とを共重合することによりリン系酸残基含有アクリルアミド(共)重合体を製造する方法であって、前記(共)重合を光重合、放射線重合又は溶液重合により行うことを特徴とするリン系酸残基含有アクリルアミド(共)重合体の製造方法。

【請求項26】

請求項25に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド重合体の製造方法において、前記活性水素を含まない溶媒として、下記式(7)：

【化11】



(但しR₆は水素又はメチル基であり、R₇及びR₈はそれぞれ独立にアルキル基を表す。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを用い、前記リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを共重合することを特徴とする方法。

【請求項27】

請求項26に記載のリン系酸残基含有アクリルアミド重合体の製造方法において、前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドとしてN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドを用いることを特徴とする方法。

【請求項28】

請求項25～27のいずれかに記載のリン系酸残基含有アクリルアミド重合体の製造方法において、前記光重合を行う際に、反応物に予め剥離剤を混合しておくことを特徴とする方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物、それを用いたリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体とその用途、及びそれらの製造方法

【技術分野】**【0001】**

本発明は、導電性樹脂、帯電防止剤、固体高分子電解質等の原料として有用なリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物、それを用いたリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体とその用途、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

官能基を有するアクリルアミド系重合体は、導電性樹脂、帯電防止剤、繊維、紙・パルプ用改質剤、水処理剤、塗料、コーティング剤、接着剤、写真用フィルムの中間層、感光性樹脂、石油回収用増粘剤、医療用ポリマー、化粧品用添加剤、界面活性剤用の添加剤、各種分散剤等の広い用途において使用されている。中でも官能基としてリン系酸残基を有するアクリルアミド系重合体は、親水性でありながら水に難溶性であり、耐酸化性及び難燃性にも優れているため、特に導電性樹脂、帯電防止剤、紙・パルプ用改質剤、塗料及びコーティング剤の各用途において有用である。例えば特開平10-251990号（特許文献1）は、リン酸基を含有するポリ（メタ）アクリルアミド誘導体を用いた製紙用添加剤を開示している。

【0003】

【特許文献1】 特開平10-251990号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし導電性樹脂の分野では、一層の導電性向上が望まれている。リン系酸残基含有アクリルアミド系重合体の導電性向上を図るには、リン系酸残基含有アクリルアミド系重合体中のリン系酸残基密度を高くする必要がある。ところが特許文献1のリン酸基含有ポリ（メタ）アクリルアミド誘導体は、予め重合したポリ（メタ）アクリルアミド誘導体に適当な変性方法によりリン酸基を導入したり、（メタ）アクリルアミドとリン酸基含有単量体を共重合したりする方法により製造するものであり、いずれの方法によっても重合体中のリン系酸残基密度を向上させるには限界があった。

【0005】

従って、本発明の目的は、高いリン系酸残基密度のリン系酸残基含有アクリルアミド系重合体を製造できるリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物、それを用いたリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体とその用途、及びそれらの製造方法を提供することである。

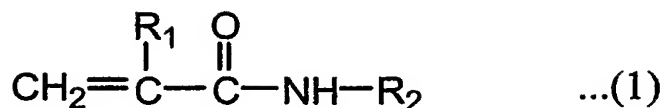
【課題を解決するための手段】**【0006】**

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、N-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物とを反応させ、得られた反応生成物を加水分解することにより、高いリン系酸残基密度のリン系酸残基含有アクリルアミド系重合体を製造できるリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0007】

すなわち、本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、下記式(1)：

【化1】

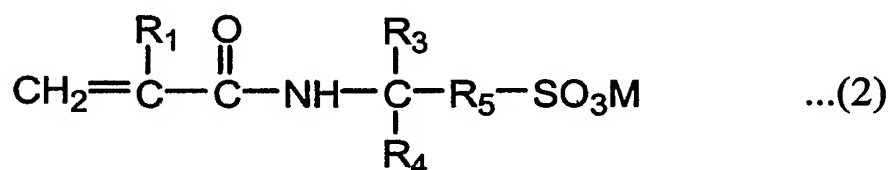


(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物とを反応させ、得られた反応生成物を加水分解してなることを特徴とする。

【0008】

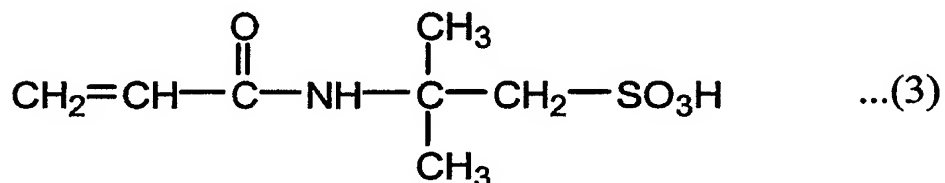
前記(メタ)アクリルアミド単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド及び下記式(2)：

【化2】



(ただしR₁は水素又はメチル基であり、R₃及びR₄は水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、R₅は炭素数1～3のアルキレン基であり、Mは水素、金属又は3級アミン残基を表す。)により表されるアクリルアミドアルカンスルホン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。前記アクリルアミドアルカンスルホン酸塩は、下記式(3)：

【化3】

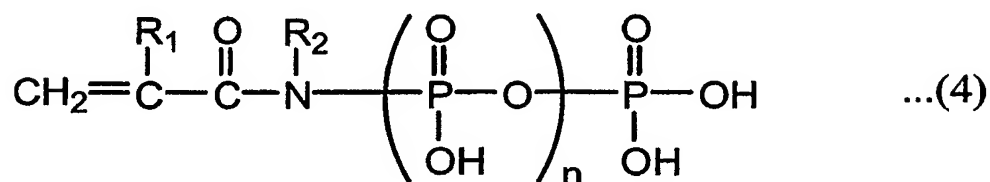


により表されるターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸であるのが好ましい。前記リン酸源化合物としては無水リン酸が好ましい。

【0009】

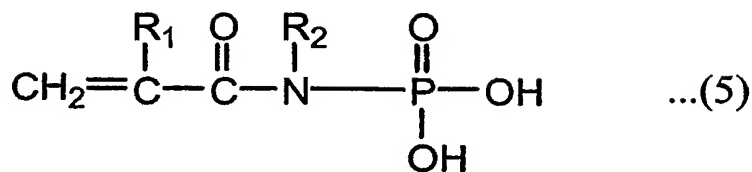
リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、下記式(4)：

【化4】



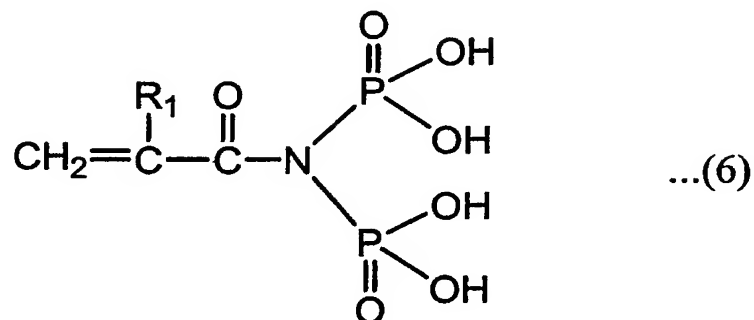
(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基であり、nは0～2の整数を表す。)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体を含むのが好ましく、下記式(5)：

【化5】



(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体、及び／又は下記式(6)：

【化6】



(但しR₁は水素又はメチル基である。)により表されるジホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体を含むのがより好ましい。前記式(5)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体及び前記式(6)により表されるジホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体の合計含有率は、前記リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物全体を100質量%として、5質量%以上であるのが好ましい。

【0010】

リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、未反応の前記(メタ)アクリルアミド単量体及び／又は副生した(メタ)アクリロニトリルを含んでもよい。

【0011】

本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド重合体は、本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物を重合してなることを特徴とする。本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体は、本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と、共重合し得る他の不飽和単量体とを共重合してなることを特徴とする。

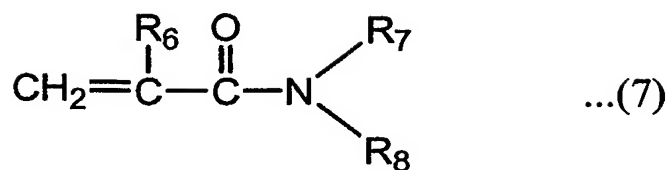
【0012】

前記他の不飽和単量体は、(a) 分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合と官能基とを有する不飽和単量体及び／又は(b) 分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合を有するが官能基を有しない不飽和単量体であり、前記官能基を有する不飽和単量体は、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基、アルコール性水酸基及びアルキルアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を有し、前記官能基を有しない不飽和単量体は(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸アミド類、置換又は無置換のスチレン類、及びビニル類からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。

【0013】

前記他の不飽和単量体として、下記式(7)：

【化 7】



(但しR₆は水素又はメチル基であり、R₇及びR₈はそれぞれ独立にアルキル基を表す。)により表されるN, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドが好ましい。

【0014】

本発明の導電性樹脂は、本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド (共) 重合体からなることを特徴とする。

【0015】

本発明の導電性樹脂組成物は、(a) 本発明の導電性樹脂と、(b) ビニル系親水性高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、メラミン樹脂、ポリアセタール、水溶性ウレタン、並びにセルロース及びその変性物からなる群から選ばれた少なくとも一種の他の樹脂とを含むことを特徴とする。前記ビニル系親水性高分子はポリビニルアルコールであるのが好ましい。導電性樹脂組成物は、前記導電性樹脂と前記他の樹脂を含むポリマー溶液を加熱処理することにより得られたものであるのが好ましい。

【0016】

本発明の固体高分子電解質は、本発明の導電性樹脂又は導電性樹脂組成物を含むことを特徴とする。本発明の固体高分子電解質からなる膜はプロトン伝導性を有し、燃料電池用の固体高分子電解質膜として有用である。

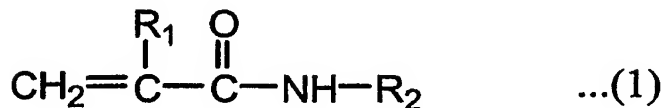
【0017】

本発明のコーティング剤は、本発明の導電性樹脂を含むことを特徴とする。コーティング剤は、ビニル系親水性高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、メラミン樹脂、ポリアセタール、水溶性ウレタン、並びにセルロース及びその変性物からなる群から選ばれた少なくとも一種の他の樹脂を含有するのが好ましい。前記ビニル系親水性高分子はポリビニルアルコールであるのが好ましい。

【0018】

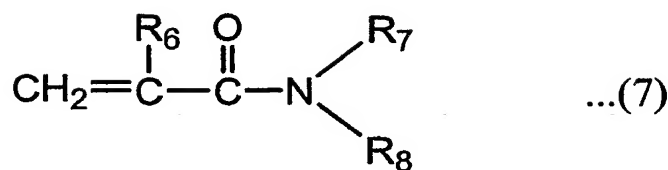
本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物の製造方法は、活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒中で、下記式(1)：

【化 8】



(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表される (メタ) アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物とを反応させ、得られた反応生成物を加水分解することを特徴とする。前記溶媒として下記式(7)：

【化 9】

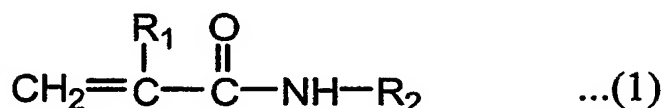


(但し R_6 は水素又はメチル基であり、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立にアルキル基を表す。)により表されるN, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミド、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0019】

本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド (共) 重合体の製造方法は、活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒中で、下記式(1)：

【化 10】



(但し R_1 は水素又はメチル基であり、 R_2 は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表される (メタ) アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物を反応させ、得られた反応生成物を加水分解し、(a) 得られたリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物を重合するか、(b) 前記リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と、共重合し得る他の不飽和単量体とを共重合するものであって、前記 (共) 重合を光重合、放射線重合又は溶液重合により行うことを特徴とする。

【0020】

前記活性水素を含まない溶媒として、上記式(7)により表されるN, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドを用いるのが好ましい。前記N, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドとしてN, N-ジメチル (メタ) アクリルアミドを用いるのが好ましい。前記光重合を行う際に、予め剥離剤を混合しておくのが好ましい。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、高いリン系酸残基密度のアクリルアミド系重合体を製造できるリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物が得られるので、(a) この組成物を重合してなるリン系酸残基含有アクリルアミド重合体、及び(b) この組成物と、共重合し得る他の不飽和単量体とを共重合してなるリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体は導電性に優れており導電性樹脂として有用である。また(a) 本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド (共) 重合体と、(b) ビニル系親水性高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、メラミン樹脂、ポリアセタール、水溶性ウレタン、並びにセルロース及びその変性物からなる群から選ばれた少なくとも一種の他の樹脂とを含む導電性樹脂組成物は、導電性だけでなく、耐薬品性、可撓性、透明性及び各種基材に対する密着性にも優れている。

【0022】

このような特性を有する本発明の導電性樹脂及び導電性樹脂組成物は、固体高分子電解質、帯電防止剤、防曇材料、紙・パルプ用改質剤、塗料、コーティング剤等の各種用途に有用である。特に本発明の導電性樹脂及び導電性樹脂組成物は、高密度のホスホン酸基に由来する導電性に優れているので、これらを含む固体高分子電解質はプロトン伝導性に優れている。このため本発明の固体高分子電解質は一次電池用電解質、二次電池用電解質、

燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに好適に利用できる。特に大電力用途のDMFC（直接メタノール燃料電池）用の固体高分子電解質としての応用が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

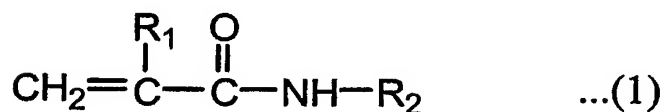
【0023】

[1] リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物

(1) 組成物

本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、下記式(1)：

【化11】



(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物とを反応させ、得られた反応生成物を加水分解してなる。

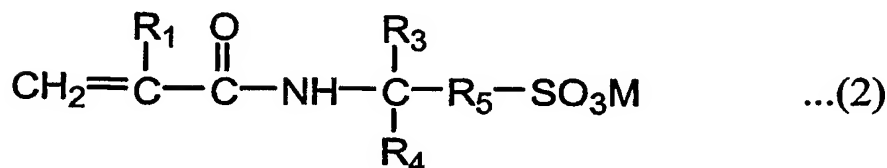
【0024】

式(1)により表される(メタ)アクリルアミド単量体のR₁は、重合性が良好となる観点から水素基が好ましい。R₂は、重合体を調製した場合のリン系酸残基密度を向上させる観点から水素基が好ましい。R₂が炭化水素基である場合、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基等を挙げることができる。これらの基は他の置換基を有していてもよく、他の置換基の例としては、錯塩を形成していてもよいスルホン酸基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、tert-ブトキシメチル基等のアルコキシメチル基；N、N-ジメチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基等のアミノ基等を挙げることができる。中でも炭化水素基としては、重合体を調製した場合の官能基密度を向上させる観点から錯塩を形成していてもよいスルホン酸基を有するものが好ましい。

【0025】

式(1)により表される(メタ)アクリルアミド単量体の具体的な化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド及び下記式(2)：

【化12】

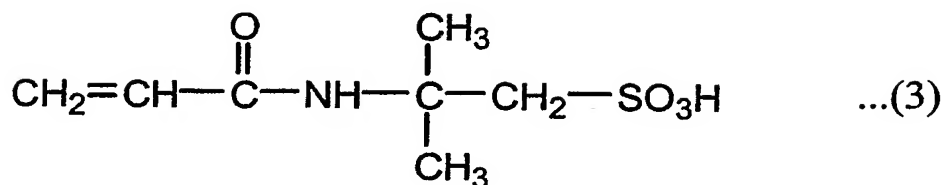


(ただしR₁は水素又はメチル基であり、R₃及びR₄は水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、R₅は炭素数1～3のアルキレン基であり、Mは水素、金属又は3級アミン残基を表す。)により表されるアクリルアミドアルカンスルホン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

【0026】

上記式(2)により表されるアクリルアミドアルカンスルホン酸塩としては、下記式(3)：

【化 13】



により表されるターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸が好ましい。

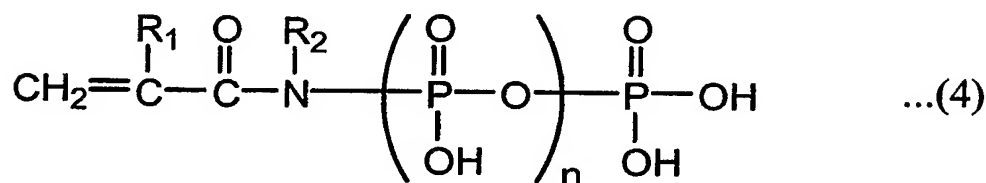
【0027】

リン酸源化合物としては、無水リン酸が好ましい。(メタ)アクリルアミド単量体と無水リン酸との配合割合は、式[(無水リン酸のモル数)/(メタ)アクリルアミド単量体のモル数]により表される比が0.05~1.2の範囲であるのが好ましく、0.5~1.1であるのがより好ましい。

【0028】

本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、下記式(4)：

【化 14】

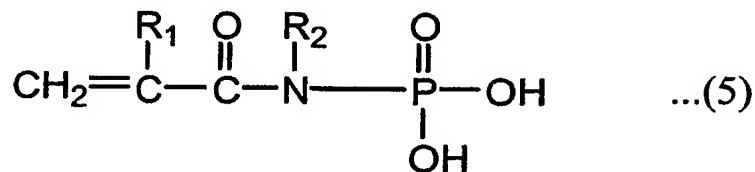


(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は置換もしくは無置換のアルキル基であり、nは0~2の整数を表す。)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体を含むのが好ましい。

【0029】

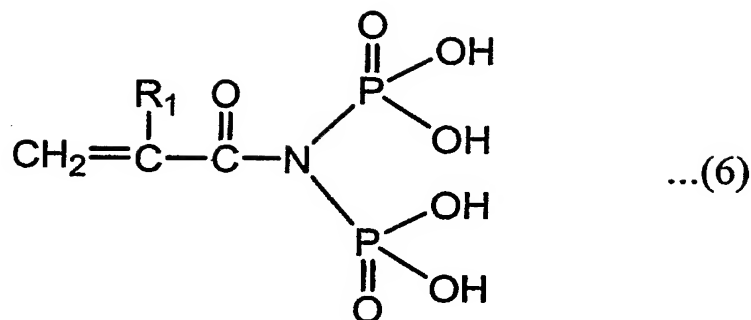
リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、下記式(5)：

【化 15】



(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体、及び／又は下記式(6)：

【化16】



(但しR₁は水素又はメチル基である。)により表されるジホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体を含むのがより好ましい。重合体を調製した時のホスホン酸基密度を高くする観点から、式(5)により表されるホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体、及び式(6)により表されるジホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体の合計含有率は、リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物全体を100質量%として、5質量%以上であるのが好ましく、30質量%以上であるのがより好ましく、50質量%以上であるのが特に好ましい。

【0030】

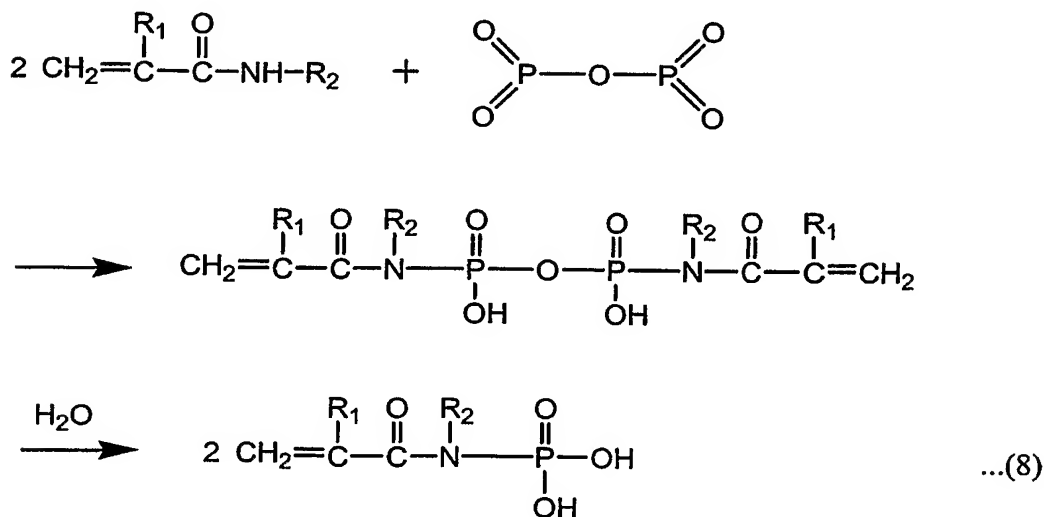
リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、未反応の(メタ)アクリルアミド単量体及び/又は副生した(メタ)アクリロニトリルを含んでもよい。

【0031】

(2) 製造方法

本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物の製造方法は、リン酸源化合物として無水リン酸を用いる場合、例えば下記式(8)：

【化17】



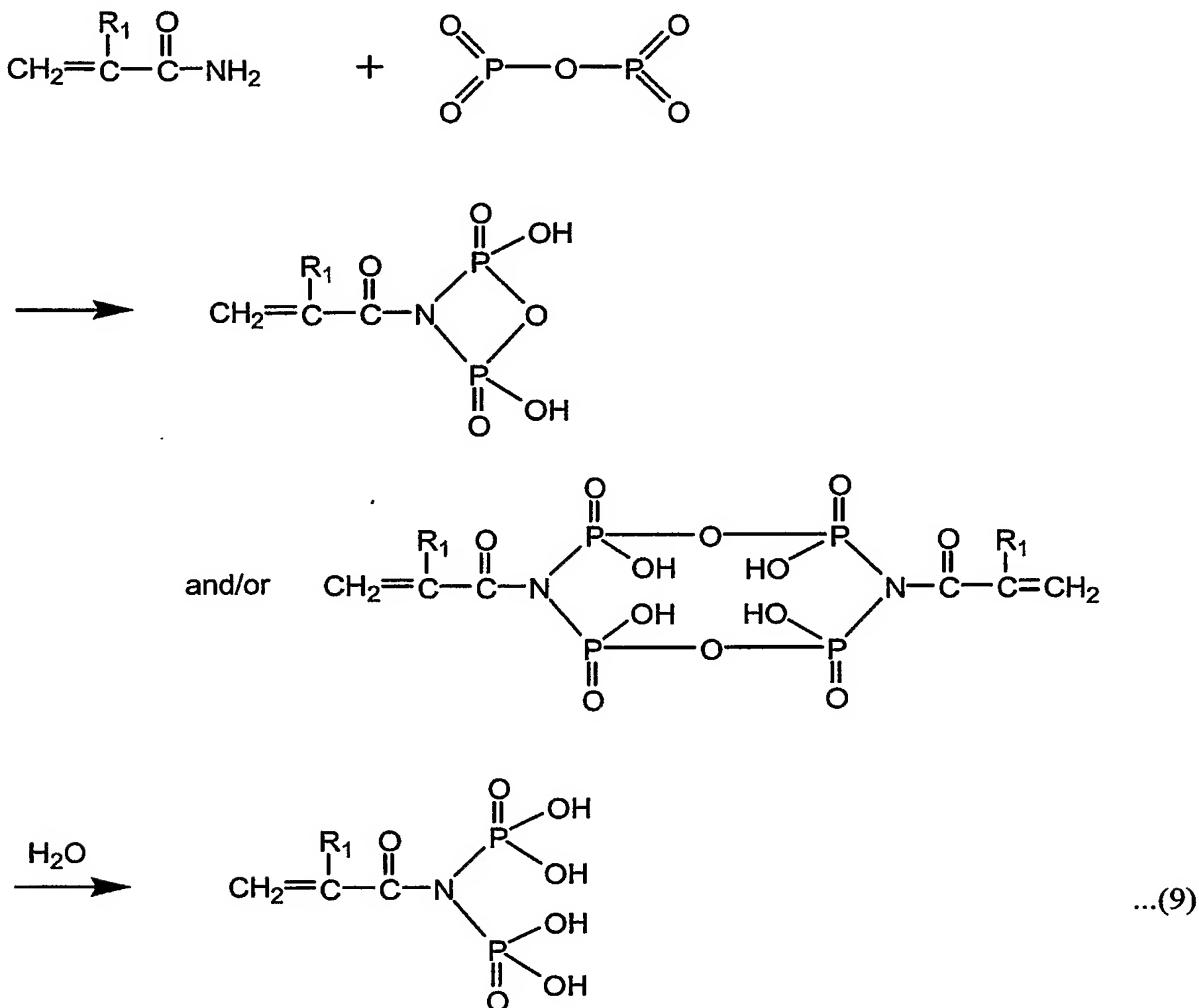
(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基である。)に示すように(メタ)アクリルアミド単量体に対する無水リン酸のモル比が0.5となるように反応させて、ジアクリルアミド系ピロホスホン酸を生成させ、これに対するモル比が無水リン酸と同じ0.5の水で加水分解することを基本とする。このため(メタ)アクリルアミド単量体に対する無水リン酸のモル比は、0.4~0.8の範囲であるのが好ましく、0.5~0.6の範囲であるのがより好ましく、0.52~0.58の範囲であるのが特に好ましい。また十分に加水分解させるために、水は上記化学量論に基づくモル比よりも10%程度

過剰に添加するのが好ましい。

【0032】

(メタ) アクリルアミド単量体としてアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用い、リン酸源化合物として無水リン酸を用いる場合、式(5)中のR₂が水素基である (メタ) アクリルアミドホスホン酸だけでなく、例えば下記式(9)：

【化18】



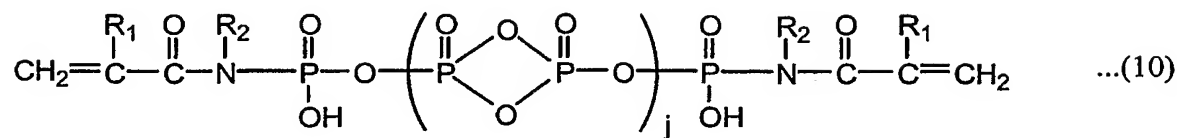
(但しR₁は水素又はメチル基である。)に示すような反応により、式(6)に示す(メタ)アクリルアミドジホスホン酸が生成する。従って、(メタ)アクリルアミド単量体としてアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いて(メタ)アクリルアミドホスホン酸を主に製造するには、(メタ)アクリルアミドに対する無水リン酸のモル比は0.4~0.8の範囲であるのが好ましく、0.5~0.6の範囲であるのがより好ましく、0.52~0.58の範囲であるのが特に好ましい。また(メタ)アクリルアミド単量体としてアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いて(メタ)アクリルアミドジホスホン酸を主に製造するには、(メタ)アクリルアミドに対する無水リン酸のモル比は1~1.2の範囲であるのが好ましく、1~1.15の範囲であるのがより好ましく、1.05~1.1の範囲であるのが特に好ましい。さらに(メタ)アクリルアミドジホスホン酸を主に製造する場合は、加水分解に際し、(メタ)アクリルアミドと無水リン酸の付加体に対するモル比が1の水を添加することを基本とする。但し十分に加水分解させるために、水は上記化学量論に基づくモル比よりも10%程度過剰に添加するのが好ましい。

【0033】

(メタ)アクリルアミド単量体に対する無水リン酸のモル比を0.5超とした場合、加水

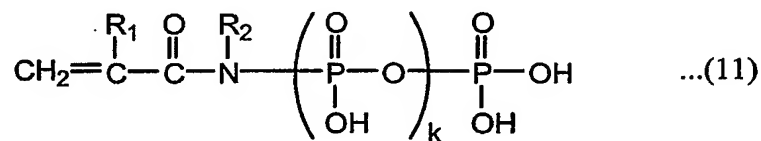
分解前の段階において、下記式(10)：

【化19】



(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基であり、jは1又は2である。)により表されるジアクリルアミドポリリン酸ホスホン酸も生成すると推測される。リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物は、ジアクリルアミドポリリン酸ホスホン酸の加水分解により生成する下記式(11)：

【化20】



(但しR₁は水素又はメチル基であり、R₂は水素又は他の置換基を有してもよい炭化水素基であり、kは1又は2である。)により表される2リン酸残基又は3リン酸残基を有する単量体を含んでもよい。

【0034】

リン酸源化合物として無水リン酸を用いる場合の反応手順について述べる。まず攪拌器、還流冷却器付き反応器に〔(メタ)アクリルアミド単量体+溶媒〕からなる溶液を投入し、50～75℃に昇温する。この時ハイドロキノンモノメチルエーテル、パラメトキシハイドロキノン等の公知の重合禁止剤と一緒に投入するのが好ましい。所定温度到達後に無水リン酸を添加する。無水リン酸は1～7時間の間に2～10回にわたり分割添加するのが好ましい。これによりホスホン酸基含有アクリルアミド単量体の生成反応が促進され、収率が向上する。但し分割添加することには限定する趣旨ではなく、必要に応じて少量ずつ連続的に添加してもよい。無水リン酸の添加により発熱があり、通常70～90℃程度まで反応温度が上昇する。その後50～110℃に保ち、1～3時間反応を継続する。得られた反応溶液を室温まで冷却する。冷却により未反応の無水リン酸や副生した無機ポリリン酸等が析出した場合は、吸引ろ過により析出した固体を濾別する。

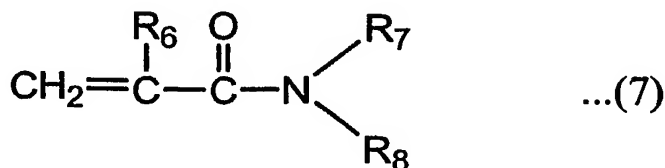
【0035】

次いで反応溶液に水を添加すると発熱があるが、15分～1時間、60～110℃の温度に保持することにより加水分解する。

【0036】

溶媒としては活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒が好ましい。活性水素を含まない溶媒としては、下記式(7)：

【化21】



(但しR₆は水素又はメチル基であり、R₇及びR₈はそれぞれ独立にアルキル基を表す。)により表されるN,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)

、N、N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド系溶媒が挙げられる。酸性溶媒としては、アルキルカルボン酸、アルキルリン酸等の有機酸系溶媒が挙げられる。これらの溶媒として、単独物を用いてもよいし、二種以上の混合物を用いてもよい。

【0037】

中でも溶媒としてはN、N-ジアルキル (メタ) アクリルアミド、ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。N、N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドのR₇及びR₈が表すアルキル基の炭素数は2以下であるのが好ましい。中でもN、N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドとしてはN、N-ジメチルアクリルアミド (DMAA) 及びN、N-ジメチルメタクリルアミドがより好ましい。N、N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドはエチレン性不飽和基を有し、反応後、リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物とともに重合し、リン系酸残基含有アクリルアミド共重合体の成分とすることができるので、N、N-ジアルキル (メタ) アクリルアミドを単独で溶媒に用いた場合は重合反応後に溶媒を除去する必要がない。中でもDMAAは、(メタ) アクリルアミド単量体、リン酸源化合物及びリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物に対する溶解性に優れており、沸点が171~172℃であるので反応温度の選択範囲が広く、重合防止剤を併用すれば副反応を十分防止できる等の利点を有する。

【0038】

反応を促進し、かつ副生成物の生成を抑制するため、反応溶液は原料の初期濃度が20~60質量%であるのが好ましく、25~60質量%であるのがより好ましい。

【0039】

反応後、リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物を単離する場合は、反応溶液を貧溶媒中に少量ずつ投入することにより粘性もち状固体を析出させ、濾別する。貧溶媒としては非極性溶媒が好ましく、例えばアセトン、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、パークレン、エーテル等が挙げられる。非極性溶媒は比較的低沸点のものが好ましい。貧溶媒は反応生成物の有姿の5倍容積~15倍容積と大過剰量使用する。貧溶媒による粘性固体の洗浄操作は必要に応じて繰り返せばよい。単離したリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物を乾燥させる。乾燥は熱風オーブン等を用いて、80~100℃で1~4時間行うのが好ましい。

【0040】

[2] リン系酸残基含有アクリルアミド (共) 重合体

本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド重合体は、上記[1]で述べたリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物を重合してなる。本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド共重合体は、上記[1]で述べたリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と、共重合し得る他の不飽和単量体とを共重合してなる。

【0041】

(1) 共重合し得る他の不飽和単量体

リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と共重合し得る不飽和単量体は次の2群(a)、(b)に大別できる。

【0042】

(a) 共重合し得、かつ官能基を含有する不飽和単量体

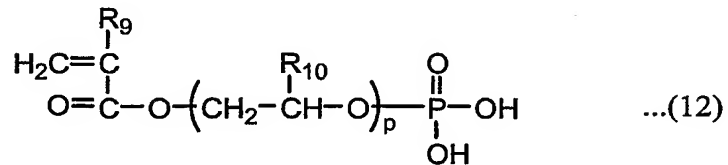
官能基を含有する不飽和単量体は、分子内に少なくとも1つの官能基と、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物である。官能基としては、酸性基、アルコール性水酸基、アルキルアミノ基 (アミド基も有するものも含む) 等を挙げることができる。酸性基を含有する不飽和単量体としては、酸性基としてリン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基及び水酸基からなる群から選ばれた少なくとも一種を有するものが好ましい。エチレン性不飽和結合を有する骨格としては、(メタ) アクリレート骨格、(メタ) アリルエステル骨格等を挙げることができる。

【0043】

(i) 共重合し得、かつリン酸基を含有する不飽和単量体

リン酸基を含有する不飽和単量体の例示化合物としては、下記一般式(12):

【化22】



(ただしR₉は水素又はアルキル基であり、R₁₀は水素又は置換もしくは無置換のアルキル基であり、pは1～6の整数である。)により表されるリン酸基含有不飽和単量体(以下「単量体(I)」と呼ぶ)が特に好ましい。R₉はH又はCH₃であり、R₁₀はH、CH₃又はCH₂Clであるのが好ましい。

【0044】

共重合し得る単量体(I)のうち代表的なものの構造式及び物性をそれぞれ表1及び表2に示す。これらの単量体はユニケミカル(株)から商品名Phosmer(登録商標)として販売されている。ただし本発明に使用できるリン酸基含有不飽和単量体はこれらに限定されるものではない。

【0045】

【表 1】

名称	構造式	グレード名
アシッド・ホスホオキシ エチルメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer M
メタクロイル・オキシエチル アシッドホスフェート・ モノエタノールアミン塩	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{O}^- + \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} $	Phosmer MH
3-クロロ-2-アシッド・ ホスホオキシ プロピルメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer CL
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシエチレングリコール モノメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-\text{P}(\text{OH})_2 \\ p=4\sim 5 \end{array} $	Phosmer PE
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシプロピレングリコール メタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_p-\text{P}(\text{OH})_2 \\ p=5\sim 6 \end{array} $	Phosmer PP

【0046】

【表 2】

グレード (Phosmer®)		M	MH	CL	PE	PP
分子量(g)/リン酸当量(g)		210	271	258.5	360	460
比重 (at 20°C)		1.392	1.302	1.453	1.248	1.157
屈折率 (nd at 20 °C)		1.4562	1.4815	1.4785	1.4696	1.4577
粘度 (poise at 20 °C) ⁽¹⁾		80 (No. 1)	800 (No. 2)	700 (No. 2)	25 (No. 1)	55 (No. 2)
酸価	理論値	533.3	206.6	433.3	—	—
	実測値	≤500	196	410	311	244
pH		—	9.4	—	—	—
水溶性 ⁽²⁾	at 20°C	4.1	4.3	1.3	—	—
	at 25°C	—	—	—	4.0	3.2
単量体が可溶な溶媒		有機酸, ケトン, アルコール	2-ヒドロキシエチル, メタ クリレート, メタノール, エタノール, イソプロピ ルアルコール, アクリル酸, 酢酸	有機酸, ケトン, アルコール	同左	ベンゼン, トルエン, キシレン

注: (1) Brookfield型粘度計により測定 (括弧内はロータNo. を示す)。

(2) 単位は質量%。

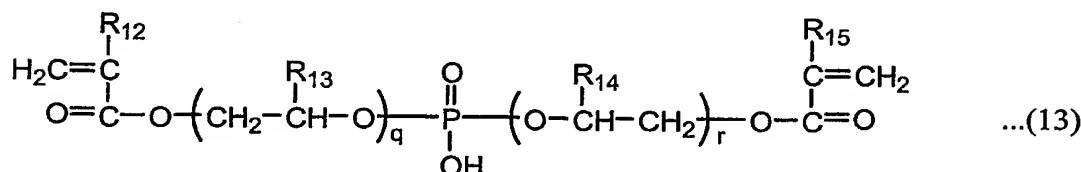
【0047】

単量体(I)のリン酸残基は解離していてもよいし、錯塩を形成していても良い。錯塩を形成する場合、電荷を中和させるため、例えば第1級、第2級、第3級又は第4級のアルキル基、アリル基、アラルキル基等を含有するアンモニウムイオンやモノ、ジ又はトリアルカノールアミン残基と錯塩を形成するのが好ましく、特に $N^+R^{11}_{4-f}(OH)_f$ (但し R^{11} は炭素数1~18のアルキル基、炭素数6~12の芳香族基及び炭素数6~12の脂環族基からなる群から選ばれた少なくとも一種を表し、fは1~3の正の整数を表す。)が好ましい。

【0048】

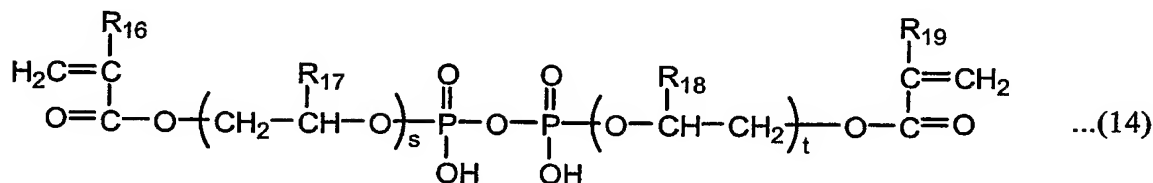
本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体を光重合又は放射線重合により調製する場合、リン酸基含有不飽和単量体としては、下記一般式(13)：

【化23】



(ただしR₁₂及びR₁₅はそれぞれ独立に水素基又はメチル基であり、R₁₃及びR₁₄はそれぞれ独立に水素基又は置換もしくは無置換のアルキル基であり、q及びrはそれぞれ独立に1～6の整数である。)により表されるリン酸基含有ジエステル不飽和単量体（以下「単量体(II)」と呼ぶ）、及び／又は下記一般式(14)：

【化24】

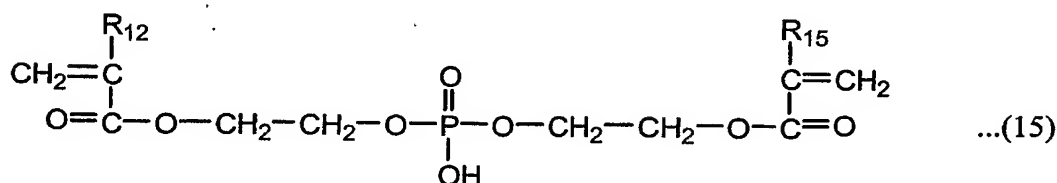


(ただしR₁₆及びR₁₉はそれぞれ独立に水素基又はメチル基であり、R₁₇及びR₁₈はそれぞれ独立に水素基又は置換もしくは無置換のアルキル基であり、s及びtはそれぞれ独立に1～6の整数である。)により表されるピロリン酸基含有不飽和単量体（以下「単量体(III)」と呼ぶ）を用いるのが好ましい。

【0049】

単量体(II)としては、下記式(15)；

【化25】

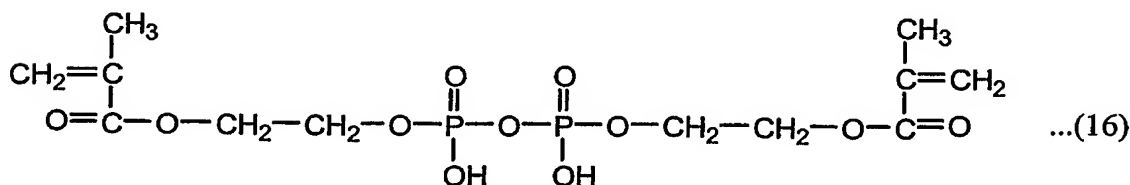


(ただしR₁₂及びR₁₅はそれぞれ独立に水素基又はメチル基である。)により表されるジ〔(メタ)クリロイルオキシエチル〕ホスフェートが好ましい。

【0050】

単量体(III)としては、下記式(16)；

【化26】



により表されるジ（メタクリロイルオキシエチル）アシッド・ピロホスフェートが好ましい。

【0051】

単量体(II)及び(III)はそれぞれ共重合の際に単独で用いてもよいし、単量体(I)と単量

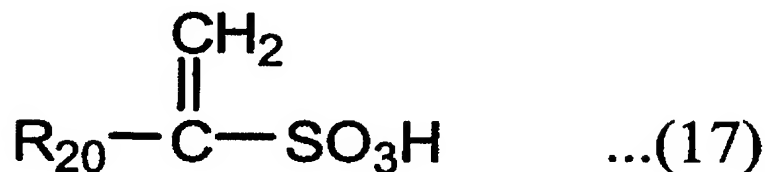
体(II)及び／又は単量体(III)とを併用してもよい。

【0052】

(ii) 共重合し得、かつスルホン酸基を含有する不飽和単量体

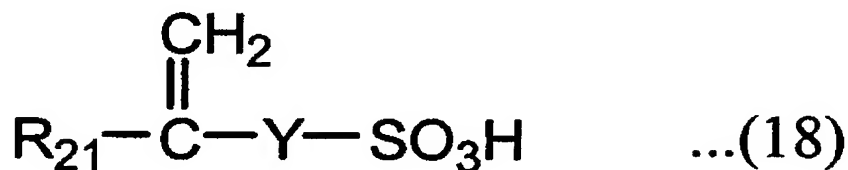
スルホン酸基を含有する不飽和単量体の例示化合物としては、下記一般式(17)：

【化27】



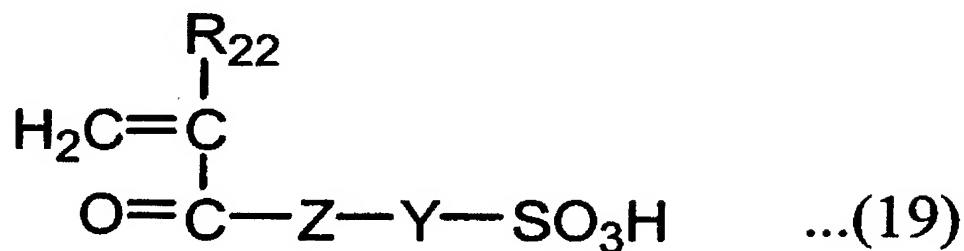
(ただしR₂₀は水素又はメチル基である。)により表される化合物、下記一般式(18)：

【化28】



(ただしR₂₁は水素又はメチル基であり、Yは置換もしくは無置換の炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数6～12のアリーレン基である。)により表される化合物、及び下記一般式(19)：

【化29】



(ただしR₂₂は水素又はメチル基であり、Zは-O-基又は-NH-基であり、Yは置換もしくは無置換の炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数6～12のアリーレン基である。)により表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

【0053】

上記一般式(17)～(19)のいずれかにより表されるスルホン酸基含有不飽和単量体としては、上記ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸、アリルスルホン酸 (allyl sulfonic acid)、メタアリルスルホン酸 (methallyl sulfonic acid)、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

【0054】

ただしアリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸は、そのアリル基が、退化(的)連鎖移動 (degradative chain transfer) を起こすので、共重合体を調製する場合には使用量を僅少にするのが好ましい。具体的には、多くても10質量%程度の使用量にする。

【0055】

スルホン酸基は上記(i)でリン酸基含有不飽和単量体について述べたのと同じく、解離していてもよいし、アンモニウムイオン又はアミン残基と錯塩を形成していてもよいし、アルカリ金属と金属塩を形成していてもよい。

【0056】

(iii) 共重合し得、かつカルボン酸基を含有する不飽和単量体

カルボン酸基を含有する不飽和単量体の例示化合物としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸無水物等が挙げられる。これらは単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0057】

(iv) 共重合し得、かつアルコール性水酸基を含有する不飽和単量体

アルコール性水酸基を含有する不飽和単量体としては、グリセロールジメタクリレート [例えば商品名「ブレンマーGMR」、「ブレンマーGMR-R」(日本油脂(株)製)等]、グリセロールメタクリレートアクリレート [例えば商品名「ブレンマーGAM」、「ブレンマーGAM-R」(日本油脂(株)製)等]、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルアクリレート [例えば商品名「NK オリゴ EA-5521」(新中村化学工業(株)製)等]、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルアクリレート [例えば商品名「NK オリゴ EA-5520」(新中村化学工業(株)製)等]、ビスフェノールA型エポキシアクリレート [例えば商品名「NK オリゴ EA-1020」(新中村化学工業(株)製)等]、ヘキサメチレンジオールジアクリレート、及び2-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート類が挙げられる。中でも、グリセロールジメタクリレート、グリセロールメタクリレートアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルアクリレート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルアクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート及びヘキサメチレンジオールジアクリレートは、リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物との相溶性が良く、かつエチレン性不飽和基を分子中に2個有することから、光重合又は放射線重合により(共)重合体を製造する際に用いるのが好ましい。これらアルコール性水酸基含有不飽和単量体は、これらの水酸基をリン酸モノエステル化することにより、本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物との相溶性が一層向上する。

【0058】

(v) 共重合し得、かつアルキルアミノ基を含有する不飽和単量体

アルキルアミノ基を含有する不飽和単量体としては上記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。

【0059】

(b) 共重合し得るが官能基を含有しない不飽和単量体

官能基を含有しない不飽和単量体(官能基非含有不飽和単量体)としては、(a)に記載した以外の、常温で気体でない、分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合を有する不飽和単量体はすべて対象になるが、中でも(メタ)アクリロニトリル;メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類;(メタ)アクリル酸アミド類;置換又は無置換のスチレン類;塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル類が好適に使用される。1分子内に複数個のエチレン性不飽和結合を含有するエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンジオールジ(メタ)アクリレートやジビニルベンゼンなども共重合体の耐化学薬品性を改良する目的をもって使用される。またパーフロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のハイドロフルオロアルキル基含有(メタ

）アクリル酸エステル類；パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステル類；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル基含有ビニル類；ハイドロフルオロアルキル基含有ビニル類等は、共重合体の耐熱性改善に好適である。

【0060】

(c) 各不飽和単量体の使用割合

リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物（イ）と、他の不飽和単量体（ロ）とのモル比（イ）／（ロ）は、99／1～5／95の範囲であるのが好ましく、99／1～40／60の範囲であるのがより好ましい。また他の不飽和単量体（ロ）の中で、官能基を含有する不飽和単量体（1）とそれ以外の不飽和単量体（2）のモル比は、導電性にプラス効果をもたらす不飽和単量体（1）が支配的になるように、不飽和単量体（1）／不飽和単量体（2）＝100／0～50／50の範囲とするのが好ましい。

【0061】

(2) 製造方法

本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体は、(i) リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物、あるいは(ii) リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と他の不飽和単量体との混合物を、光重合、放射線重合又は溶液重合させることにより製造できる（以下「リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物」、及び「リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物と他の不飽和単量体との混合物」をまとめて「不飽和組成物」と呼ぶ。）。

【0062】

(a) 光重合による製造方法

以下光重合によりリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体からなる膜を製造する場合を例にとり、本発明の（共）重合体を製造する方法を説明する。光重合による重合体膜の製造方法は、不飽和組成物及び光重合開始剤（光増感剤）を含有する組成物を、不飽和組成物が付着しない材料（フッ素系重合体等）により被覆された板に流延し、紫外線透過性板で覆った後、紫外線を照射して不飽和組成物を重合させるものである。不飽和組成物を、補強材に含浸させるか塗布した後、補強材を紫外線透過性の支持基板に挟み、紫外線を照射して不飽和組成物を光重合させることにより、複合膜化してもよい。

【0063】

不飽和組成物中に加える光重合開始剤（光増感剤）としては、

- (i) $R-(CO)_x-R'$ (R, R' =水素基又は炭化水素基、 $x=2\sim3$) で表される隣接ポリケトン化合物類（例えば、ジアセチル、ジベンジル等）、
- (ii) $R-CO-CHOH-R'$ (R, R' =水素基又は炭化水素基) で表される α -カルボニルアルコール類（例えば、ベンゾイン等）、
- (iii) $R-CH(OR'')-CO-R'$ (R, R', R'' =炭化水素基) で表されるアシロイン・エーテル類（例えば、ベンゾインメチルエーテル等）、
- (iv) $Ar-CR(OH)-CO-Ar$ (Ar =アリール基、 R =炭化水素基) で表される α -置換アシロイン類（例えば、 α -アルキルベンゾイン等）、及び
- (v) 多核キノン類（例えば、9,10-アンスラキノン等）がある。

これらの光重合開始剤は、それぞれ単独で、又は併用で使用する事ができる。

【0064】

光重合開始剤の使用量は不飽和組成物の合計質量に対して、0.01～10質量%の範囲、好ましくは0.01～5質量%の範囲である。0.01質量%未満だと、所定の紫外線照射時間内に重合が完結せず、未反応単量体が残留するので好ましくないし、10質量%超だと、得られる重合体の重合度が低くなる上、重合体が着色する傾向にあるので好ましくない。

【0065】

不飽和組成物を紫外線照射重合するに当たって使用する紫外線透過性板及び支持基板は紫外線透過率が高いことのみならず、紫外線照射による重合時の昇温に耐える耐熱性を有すること、並びに不飽和組成物及びこれを重合して得られる重合体と接着せず、剥離性が

良好なことが必要である。

【0066】

支持基板として通常使用するガラス平板は紫外線透過率と耐熱性については非常に良いが、本発明に使用する不飽和組成物の重合により得られる重合体と密着するので、予めガラス平板の表面にシリコン系又はフッ素系の剥離剤を塗布しておくか、フッ素樹脂系の薄い透明フィルムを貼りつけた上で使用するのが好ましい。

【0067】

支持基板としては、ガラス平板以外に、ポリパーフルオロビニルエーテル樹脂 (PFA)、ポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF) 等のフッ素系樹脂の他、ポリ3-メチルペンテン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の紫外線透過率の良い100℃以上の耐熱性を有する樹脂平板を使用することができる。

【0068】

紫外線重合により得られる重合体の支持基板からの剥離性を付与するために、予め不飽和組成物に剥離剤を混合しておいてもよい。剥離剤としては、不飽和組成物との相溶性が良いものが好ましい。剥離剤としてはフッ素系界面活性剤が好ましく、中でもフッ素系アルコールがより好ましい。剥離剤の具体例としてパーフロロオクチルエタノール、パーフロロオクチルスルホアミドエタノール及びこれらのエチレンオキサイド付加物；炭化水素系界面活性剤；高分子ポリオキシエチレングリコール（例えばカーボワックス等）等が挙げられる。フッ素系剥離剤の添加量は、不飽和組成物の合計質量に対して、0.5～5質量%の範囲、好ましくは0.5～1質量%の範囲である。この添加量が0.5質量%未満だと剥離性が不十分である。一方この添加量が5質量%を超えても剥離効果が飽和する。

【0069】

不飽和組成物を流延した後紫外線透過性板で覆って紫外線照射を行うか、不飽和組成物を含浸させるか塗布した補強材を2枚の支持基板の間に挟んで紫外線照射を行うに当たって、空気及び余分な不飽和組成物を系外に絞り出す必要がある。例えば図1に示すように、2枚の支持基板2、2の間に組成物1を挟み、均等に圧力をかけて、クリップ又はクランプ3で止めた状態で、水平に保ちながら紫外線照射を行うのが好ましい。照射は、少なくとも片面に対して1～15分間行う。照射を表裏交互に行う場合にも、片面に対して0.5～15分間行う。光重合時の紫外線照射強度は5～150 mW/cm²、好ましくは10～120 mW/cm²とする。紫外線照射距離は、上記照射時間の範囲で十分硬化するように適宜設定する。光重合法により得られた膜に対して、機械的強度及び耐溶剤性の向上を目的として、100～130℃で1～15分程度加熱処理してもよい。

【0070】

本発明では、光重合開始剤の不飽和組成物への溶解を支援する目的や、不飽和組成物の粘度を下げ、補強材への含浸を容易にし、補強材への付着量を減少せしめて複合膜の厚さを薄くするなどの目的で、希釈剤としてメタノールなどの低沸点溶剤や、光重合により不飽和組成物とともに重合する上記N、N-ジアルキル（メタ）アクリルアミドを加えることもできる。N、N-ジアルキル（メタ）アクリルアミドを用いる場合、N、N-ジメチルアクリルアミド (DMAA) 及びN、N-ジメチルメタクリルアミドを用いるのが好ましい。

【0071】

使用する補強材は下記の3群に大別できる。

(i) 無機質繊維からなる補強材

ガラス繊維、アルミナ繊維、ロックウール繊維、スラグ繊維などからなる織布、不織布、紙等が挙げられる。無機質繊維からなる補強材の厚さは1 μm～40 μm、好ましくは5 μm～20 μmの範囲である。

【0072】

(ii) 有機質繊維からなる補強材

ポリエステル繊維、アクリル繊維、不織布、紙等が挙げられる。不織布としてはポリプロピレン不織布が挙げられる。ただし紫外線照射時に複合系の温度が～100℃まで上昇することがあり得るので、それに耐える耐熱性を有するものであることが必要である。有機

質繊維からなる補強材の坪量と厚さは、(i)の場合と同じである。

【0073】

(iii) 樹脂フィルム

汎用樹脂であるポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ3-メチルペンテン樹脂、ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂などや、耐熱性樹脂であるポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、フッ素系樹脂などから製膜したフィルムが好ましい。樹脂フィルムは、微孔を有するフィルムでもよいし、微孔を有しないフィルムのどちらでもよいが、前者が好ましい。

【0074】

微多孔フィルムの場合は、微孔の孔径が出来るだけ小さい方が好ましく、サブミクロン径であることが好ましい。また全体の開孔率は出来るだけ大きい方が好ましく、40～50%（対表面積）のものが特に好ましい。樹脂フィルムの厚さは $1\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ の範囲であるのがより好ましい。

【0075】

補強材と不飽和組成物の使用割合は、補強材の不飽和組成物に対する親和性、換言すれば、不飽和組成物の吸収性によって大きく異なるが、一般的に補強材／不飽和組成物＝1/20～1/2（質量比）の範囲である。

【0076】

(b) 溶液重合による製造方法

本発明の(共)重合体を溶液重合により製造する方法を説明する。重合反応は、原料の不飽和組成物及び生成する重合体の双方が溶解する共通溶媒中で、アンモニウムパーサルフェート (APS)、カリウムパーサルフェート (KPS)、アセチルパーオキシド、イソプロピルハイドロパーオキシド等の有機過酸化物系開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、あるいはラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ・ピバレート等の過酸化物系開始剤、過酸化水素等の重合開始剤を用いて、ラジカル重合により行う。

【0077】

溶媒としてはアルコール及び／又は極性溶媒が好ましい。アルコールとしては、脂肪族低級アルコールが好ましい。脂肪族低級アルコールとしてはメタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。これらは2種以上併用してもよい。また溶解性を損なわない範囲でエステル、ジオキサン、エーテル等を共存させてもよい。極性溶媒としては、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 及び水からなる群から選ばれた少なくとも一種がより好ましい。水を使用する場合は、溶解性の観点から脂肪族低級アルコールを併用するのが好ましい。

【0078】

重合手順について述べる。まず攪拌器、還流冷却器付き反応器に（リン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物＋溶媒）からなる溶液を投入し、反応器内を窒素ガス雰囲気とした後、添加する重合開始剤の分解温度である 40°C ～ 70°C に昇温する。好ましい重合温度は 50°C ～ 70°C である。所定温度到達直後に重合開始剤を添加する。このとき若干の発熱があり、重合開始を確認することができる。所定温度に到達してから約1時間間隔で重合開始剤を2～3回添加した後、1時間程度重合反応を継続する。反応温度は最初から最後まで一定である必要はなく、重合末期に温度を上げて未反応単量体を極力少なくする方法をとってもよい。

【0079】

重合溶液はリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物の初期濃度が10～40質量%であるのが好ましく、10～30質量%であるのがより好ましい。重合開始剤のトータル使用量は、単量体成分を100とした場合に重量比で0.1～5であるのが好ましく、0.1～2であるのがより好ましい。

【0080】

反応後の重合溶液は、後述するコーティング剤としてそのまま使用可能である。リン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体を単離する場合、重合溶液の固形分濃度が10～80質量%になるまで濃縮し、次いでその濃縮溶液を貧溶媒中に投入することにより粘性固体を析出させ、濾別する。但し、反応後の溶液は、所望のリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体だけでなく、遊離したリン酸、未反応の単量体、重合度の不十分な成分等の不純物も含んでいる場合があるので、精製を行うのが好ましい。但し精製を行うことに限定する趣旨ではない。精製は重合溶液の固形分濃度が10～80質量%になるまで濃縮し、次いでその濃縮溶液を貧溶媒中に投入することにより粘性固体を析出させ、貧溶媒をデカンテーション法で除去することにより行う。貧溶媒としてはアセトン、THF、エーテル、1,1,1-トリクロロエタン等が好ましい。貧溶媒は反応生成物の有姿の2倍容積～15倍容積と大過剰量使用する。貧溶媒による粘性固体の洗浄操作は必要に応じて繰り返せばよい。このような精製を行うことにより、上記不純物を除去することができる。

【0081】

溶媒としてN, N-ジアルキル（メタ）アクリルアミドを単独で用いた場合は、上述のようにリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物とともに重合してリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体の成分とできるので、重合反応後に溶媒を除去する必要がない。

【0082】

溶液重合により調製した（共）重合体を膜化する場合は、キャスト法を用いるのが好ましい。キャスト法は、（共）重合体の溶液を水平なガラス板やトレイ上にキャストし、溶媒を蒸発させるものである。製膜したフィルム（皮膜）に対してさらに常圧又は減圧下で加熱するのが好ましく、これにより（共）重合体中に組み込まれたホスホン酸基が縮合触媒となり、分子中の活性水素の縮合が起こり、機械的強度及び耐溶剤性が向上する。具体的には100～130℃で1～30分程度加熱処理するのが好ましい。

【0083】

(3) （共）重合体

上述のような方法により得られるリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体は、比較的低分子量の重合体である。通常は（共）重合体固形分濃度が15～25質量%のメタノール溶液にした時に粘度が3～200 mPa・s (cP) になる程度の重合度であるのが好ましい。本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体は、表面固有抵抗が室温/RH=50～75%の条件下で $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の優れた導電性を示す。これは（共）重合体中のホスホン酸基密度が高いためと考えられる。このように本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体は導電性樹脂として有用である。特にリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物単体のみを用いた重合体は、主としてエチレン性不飽和結合に由来する炭化水素骨格、アミド基及びホスホン酸基からなり、エステル基を含まないので、エステル基を多く含む重合体より硬度が高い。

【0084】

[3] 導電性樹脂組成物

本発明の導電性樹脂組成物は、(a) 上述のリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体からなる導電性樹脂、及び(b) ビニル系親水性高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、メラミン樹脂、ポリアセタール、水溶性ウレタン、並びにセルロース及びその変性物からなる群から選ばれた少なくとも一種の他の樹脂とを含む。導電性樹脂組成物は、上述のリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体溶液に、上記他の樹脂を添加したポリマー溶液を加熱処理することにより得られる。

【0085】

リン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体は、上記他の樹脂との相溶性に優れている。このため、上記他の樹脂にリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体を混合した本発明の導電性樹脂組成物は、上記他の樹脂が元来有する造膜性、耐薬品性、可撓性、透明性、各種基材に対する密着性等の優れた物性と、リン系酸残基含有アクリルアミド重合

体の優れた導電性とを兼備している。

【0086】

ビニル系親水性高分子としてはポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコールは、特に導電性樹脂組成物の導電性を向上させる効果を有する。ポリビニルアルコールを用いる場合は、その重合度、融点、鹸化度等を適宜考慮し、必要に応じたものを選択する。ポリビニルアルコールを用いて導電性樹脂組成物を調製する場合、耐水性を持たすためにメラミン樹脂を添加するのが好ましい。

【0087】

リン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体と他の樹脂の比率〔（リン系酸残基含有アクリルアミド重合体）／（他の樹脂）〕は、固形分重量ベースで0.05～5の範囲が好ましく、0.1～2.5がより好ましい。この比率を5超とするとフィルム化する場合に成型が困難になる。一方この比率を0.05未満とすると導電性が不十分となる。また導電性樹脂組成物を調製する際のポリマー溶液の樹脂固形分濃度は5～30質量％になるようにするのが好ましい。これにより均一かつ透明度の高いポリマー溶液が得られる。

【0088】

ポリマー溶液を加熱することにより溶媒を蒸発除去し、次いで100～140℃に加熱することにより固体状の均一組成物である導電性樹脂組成物が得られる。かくして得られる本発明の導電性樹脂組成物は可撓性及び透明性を有する均一な組成物である。本発明の導電性樹脂組成物の表面固有抵抗は、相対湿度50～75％／室温の条件下で $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、特に相対湿度75％／室温の条件下では $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、標準的な導電性樹脂組成物の表面固有抵抗値よりも優れている。さらに本発明の導電性樹脂組成物は、耐水性、耐薬品性及び各種基材に対する密着性にも優れている。このような特性を有する本発明の導電性樹脂組成物は、生体電極の装着時に皮膚と電極素子の間に介在させる生体電極用導電性樹脂組成物として有用である。なお本発明の導電性樹脂組成物はリン原子を含有しているので、難燃性や無機フィラーの分散性に関しても優れている。

【0089】

本発明の導電性樹脂組成物からなる成形体の例として、キャスト膜が挙げられる。キャスト膜は、例えばポリマー溶液を水平に設置したガラス板等の基材上に流延し、溶媒を蒸発させた後、100～140℃に加熱することにより得られる。キャスト膜の厚さは通常20～500 μm 、好ましくは20～100 μm 程度とする。製膜したキャスト膜に対してさらに延伸を施すことにより機械的強度を増すこともできる。延伸は加熱を伴うのが好ましい。

【0090】

[4] 固体高分子電解質

本発明の固体高分子電解質は、上記[2]で述べたリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体からなる導電性樹脂、又は上記[3]で述べた導電性樹脂組成物を含む。本発明の導電性樹脂及び導電性樹脂組成物は、上述のように高密度のホスホン酸基に由来する導電性に優れているので、これらを含む固体高分子電解質はプロトン伝導性に優れている。このため本発明の固体高分子電解質は一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに好適に利用できる。特に本発明の固体高分子電解質からなる膜は燃料電池用の固体高分子電解質膜として有用である。

【0091】

[5] コーティング剤

本発明のコーティング剤は、上記[2]で述べたリン系酸残基含有アクリルアミド（共）重合体からなる導電性樹脂を含むものである。溶媒としては上記[2]で述べた溶液重合に使用可能な溶媒が使用できる。本発明のコーティング剤は、ビニル系親水性高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、メラミン樹脂、ポリアセタール、水溶性ウレタン、並びにセルロース及びその変性物からなる群から選ばれた少なくとも一種の他の樹脂を含むのが好ましい。ビニル系親水性高分子としては、上述のポリビニルアルコールがより好ましい。ポリビニルアルコールを添加する場合はメラミン樹脂も添加するのが好ましい。リ

ン系酸残基含有アクリルアミド重合体と他の樹脂の比率〔（リン系酸残基含有アクリルアミド重合体）／（他の樹脂）〕は、固形分重量ベースで0.05～5の範囲が好ましく、0.1～2.5がより好ましい。

【0092】

コーティング剤を使用する際には、良溶媒を用いてコーティング剤を塗布に適した濃度に希釈するのが好ましい。良溶媒としては上記[2]で述べた脂肪族低級アルコールが好ましい。本発明のコーティング剤には、通常のコーティング剤に使用される以下の添加物、例えば粘度調整剤（例えばシックナー）、美装目的の各種着色顔料、隠蔽力を増す目的の充填材、塗面の平滑性を良くする目的で添加されるレベリング剤、基材との密着性を改良する目的で添加されるカップリング剤、従来公知の酸化防止剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、老化防止剤、難燃剤、導電剤、消泡剤等を任意に選択し、添加することができる。

【0093】

本発明のコーティング剤を被塗物に対して、乾燥後に1～100 μ mの厚さとなるよう塗布し、加熱してコーティング被膜を形成することにより帯電防止性、導電性、防曇性等を付与できる。基材表面への塗布方法としては、基材表面に刷毛塗り、バーコーター塗り、スプレー、浸漬、ロールコート、ブレードコート、フローコート又は静電塗装により被覆ないしは浸漬する方法がある。本発明のコーティング剤は金属板、ガラス板、プラスチック成型物、シートまたはフィルム、繊維、織布または不織布などのいずれにも適用でき、その表面に密着する。本発明のコーティング剤を硬化せしめた塗膜は、基材への密着性、耐溶剤性、耐水性、硬度、光沢、対候性、防錆性等に優れている。

【0094】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【実施例】

【0095】

実施例1

還流冷却管、粉末投入口及び温度計を接続した自動合成反応装置（内容積500 mL、ユニケミカル（株）製）に、122.3 g（1.72モル）のアクリルアミド、及び1.0 gのヒドロキノノンモノメチルエーテルを入れ、120.6 gのDMFに溶解し、60℃まで昇温した。内温が60℃に到達したことを確認後、粉末投入口から、134.0 g（0.94モル）の無水リン酸を3時間30分の間に5回に分けて投入した。無水リン酸を添加する間、300～400 rpmで攪拌しながら内温を60～95℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応を行った。

【0096】

得られた反応溶液から0.5 gを抜き出し、メタノール5 gで希釈し、100℃で1時間熱風乾燥して固形分含有量を測定した結果、63質量%であった。反応溶液1 gをジメチルスルホキシド（DMSO）100 gに溶解し、測定した酸価（1 NのKOH水溶液を使用。滴定終点：pH=10.3。）は444 mg/gであった（固形分換算。ジアクリルアミドピロホスホン酸の理論酸価：394 mg/g。（ジ）アクリルアミドジピロホスホン酸の理論酸価：526 mg/g。）。また反応溶液の一部を抜き出し、水と混合したところ白濁した。これは水不溶性のアクリロニトリルが副生したためと考えられる。

【0097】

反応溶液は冷却後、微量の固体が析出したので、吸引ろ過により析出した固体を濾別した。得られた透明液体330 gに、14.76 g（0.82モル）の水を添加し、攪拌下70～80℃で30分間加熱することにより加水分解した。得られた反応溶液から0.5 gを抜き出し、メタノール5 gで希釈し、100℃で1時間熱風乾燥して固形分含有量を測定した結果、64質量%であった。得られた加水分解後の反応溶液を用いて測定した酸価（1 NのKOH水溶液を使用。滴定終点：pH=10.3）は795.3 mg/gであった（固形分換算。アクリルアミドホスホン酸の理論酸価：741.7 mg/g。アクリルアミドジホスホン酸の理論酸価：969.7 mg/g。）。実測酸価が理論酸価（741.7 mg/g）より高いのは、過剰の無水リン酸を添加したため、アクリ

ルアミドジホスホン酸並びに上記式(11)により表される 2 リン酸残基及び 3 リン酸残基を有する単量体が生成したためであると考えられる。

【0098】

得られた組成物を液体クロマトグラフィーにより分析した結果、アクリルアミドホスホン酸、アクリルアミドジホスホン酸、並びに上記式(11)により表される 2 リン酸残基及び 3 リン酸残基を有する単量体の合計含有量が70質量%以上であり、その他に副生アクリロニトリルを5質量%以下含むことを確認した〔液体クロマトグラフィーの分析条件は以下の通りである。測定機器：(株)島津製作所製SPD-10A (UV検出器使用)、カラム温度：室温、溶媒：メタノール/水=7/3 (質量比)、濃度：0.01 質量% (インジェクション量：2.5 μ l)、カラム：HAMILTON社製PRP-1、溶媒流速：0.3 ml/分。〕。

【0099】

実施例 2

還流冷却管、滴下漏斗、及び温度計を接続した自動合成反応装置 (内容積500 mL、ユニケミカル (株) 製) に、実施例 1 で調製したホスホン酸基含有アクリルアミド誘導体組成物溶液 (ホスホン酸基含有アクリルアミド誘導体組成物：64質量%) 44.5 g、77.0 gのイソプロピルアルコール、及び154.0 gのイオン交換水を入れ、窒素ガスを導入しながら140~150 rpmで攪拌し、重合温度65℃まで昇温した。内温が65℃に到達したことを確認後、0.3 gのアンモニウムパーサルフェートを5.0 gのイオン交換水に溶解させた上で投入した。この時若干の重合発熱が起こり、重合開始が確認された。最初の触媒投入から2時間後及び3時間後に、0.1 gのアンモニウムパーサルフェートを5.0 gのイオン交換水に溶解させた上で投入した。その後、1時間65℃に保持して残留単量体を重合させて、固形分11.5質量%のホスホン酸基含有アクリルアミド重合体溶液を得た。

【0100】

得られた重合体溶液から溶媒を留去することにより、ホスホン酸基含有アクリルアミド重合体を単離し、その11.5質量%イソプロピルアルコール溶液の粘度 (20℃) を測定した結果、91 mPa・sであった。

【0101】

実施例 3

実施例 1 と同じ自動合成反応装置に、142 g (2.0モル) のアクリルアミド、及び1.0 g のハイドロキノンモノメチルエーテルを入れ、198 g (2.0モル) のN, N-ジメチルアクリルアミド (DMAA) に溶解し、70℃まで昇温した。内温が70℃に到達したことを確認後、粉末投入口から、156 g (1.1モル) の無水リン酸を3時間の間に5回に分けて投入した。無水リン酸を添加する間、300~400 rpmで攪拌しながら内温を70~95℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応を行った。

【0102】

得られた溶液に、19.8 g (1.1モル) の水を添加し、攪拌下70~95℃で30分間温度調節することにより加水分解した。反応溶液中のホスホン酸アクリルアミド誘導体組成物の含有量を61.5質量%として、反応溶液について測定した酸価は、760 mg/gであった (アクリルアミドホスホン酸の理論酸価：741.7 mg/g)。

【0103】

実施例 4

実施例 3 で得られたDMAAを含むアクリルアミドホスホン酸組成物97重量部に、1.5重量部のヘキサメチレンジオールジアクリレート (日本化薬 (株) 製)、及び光重合開始剤として [イルガキュア651 (2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) + イルガキュア500 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) = 0.75 (重量部) + 0.75 (重量部)] を溶解し、これにメカハック142-D [ポリオキシエチレングリコールモノ (パーフロロオクチルスルホアミドエチルエーテル); 大日本インキ化学工業 (株) 製] を1質量% (対全組成物) 添加した。次いで図1及び図2に示すように、得られた組成物1を、フッ素系樹脂フィルムを付着したガラス平板2にキャストし、その上

にフッ素系樹脂フィルムを付着したガラス平板2を被せ、2枚のガラス平板2, 2間に組成物1を挟んだ状態とし、高圧水銀灯(東芝電材(株)製トスキュア400, HC-0411型)を用いて、紫外線照射強度 100 mW/cm^2 で裏表からそれぞれ60秒間ずつ照射して(照射距離: 10 cm) 光重合させることにより作製した。

【0104】

得られた膜について、表面固有抵抗測定器(東亜電波工業(株)製 SME-8310)により、RH 50%/20℃の条件下で表面固有抵抗を測定した結果、 $5.28 \times 10^5 \Omega$ であった。

【0105】

実施例 5

実施例3で得られたDMAAを含むアクリルアミドホスホン酸組成物95重量部に、2.5重量部のヘキサメチレンジオールジアクリレート、及び光重合開始剤として[イルガキュア651 + イルガキュア500 = 1.25(重量部) + 1.25(重量部)]を添加した以外は、実施例4と同様にして、重合体膜を作製した。得られた膜について、実施例4と同様にして表面固有抵抗を測定した結果、 $6.34 \times 10^5 \Omega$ であった。

【0106】

実施例 6

還流冷却管、粉末投入口及び温度計を接続した自動合成反応装置(内容積500 mL、ユニケミカル(株)製)に、71 g(1モル)のアクリルアミド、及び1.0 gのヒドロキノンモノメチルエーテルを入れ、198 gのジメチルアセトアミドに溶解し、60℃まで昇温した。内温が60℃に到達したことを確認後、粉末投入口から、156 g(1.1モル)の無水リン酸を3時間30分の間に5回に分けて投入した。無水リン酸を添加する間、300~400 rpmで攪拌しながら内温を60~95℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応を行った。

【0107】

得られた反応溶液から0.5 gを抜き出し、メタノール5 gで希釈し、100℃で1時間熱風乾燥して固形分含有量を測定した結果、53質量%であった。反応溶液0.65 gをジメチルスルホキシド(DMSO) 100 gに溶解して測定した酸価(1 NのKOH水溶液を使用。滴定終点: pH = 10.3。)は550 mg/gであった(固形分換算。アクリルアミドピロホスホン酸及びジアクリルアミドジピロホスホン酸の理論酸価: 525.8 mg/g)。また反応溶液の一部を抜き出し、水と混合したところ白濁した。これは水不溶性のアクリロニトリルが副生したためと考えられる。

【0108】

引き続き反応溶液に、20 g(1.1モル)の水を添加し、攪拌下70~80℃で30分間加熱することにより加水分解した。得られた反応溶液から0.5 gを抜き出し、メタノール5 gで希釈し、100℃で1時間熱風乾燥して固形分含有量を測定した結果、55質量%であった。得られた加水分解後の反応溶液を用いて測定した酸価(1 NのKOH水溶液を使用。滴定終点: pH = 10.3)は959.1 mg/gであった(固形分換算。アクリルアミドホスホン酸の理論酸価: 741.7 mg/g。アクリルアミドジホスホン酸の理論酸価: 969.7 mg/g)。

【0109】

得られた組成物を、実施例1と同様にして液体クロマトグラフィーにより分析した結果、アクリルアミドホスホン酸、アクリルアミドジホスホン酸、並びに上記式(11)により表される2リン酸残基及び3リン酸残基を有する単量体の合計含有量が90質量%以上であり、その他に副生アクリロニトリルを5質量%以下含むことを確認した。

【0110】

実施例 7

実施例1と同じ自動合成反応装置に、71g(1モル)のアクリルアミド、及び1.0 gのヒドロキノンモノメチルエーテルを入れ、198 g(2.0モル)のN, N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)に溶解し、70℃まで昇温した。内温が70℃に到達したことを確認後、粉末投入口から、156 g(1.1モル)の無水リン酸を3時間の間に8回に分けて投入した。無水リン酸を添加する間、300~400 rpmで攪拌しながら内温を70~95℃の範囲で保持した。無水

リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応を行った。

【0111】

得られた溶液に、19.8 g (1.1モル) の水を添加し、攪拌下70~95℃で30分間温度調節することにより加水分解した。反応溶液中のジホスホン酸アクリルアミド誘導体組成物の含有量を55質量%として、反応溶液について測定した酸価は、975.6 mg/gであった (アクリルアミドジホスホン酸の理論酸価: 969.7 mg/g)。

【0112】

実施例 8

実施例 7 で得られたDMAAを含むアクリルアミドジホスホン酸組成物97重量部に、1.5重量部のジメチルアクリルアミド、及び光重合開始剤として [イルガキュア651 + イルガキュア500 = 0.75 (重量部) + 0.75 (重量部)] を溶解し、これにメカハック142-D [ポリオキシエチレングリコールモノ (パーフロロオクチルスルホアミドエチルエーテル; 大日本インキ化学工業 (株) 製) を1質量% (対全組成物) 添加した。得られた組成物を、フッ素系樹脂フィルムを付着したガラス平板にキャストし、その上にフッ素系樹脂フィルムを付着したガラス平板を被せ、高圧水銀灯 (東芝電材 (株) 製トスキュア400, HC-0411型) を用いて、紫外線照射強度100 mW/cm²で裏表からそれぞれ60秒間ずつ照射して (照射距離: 10 cm) 光重合させることにより作製した。

【0113】

得られた膜について、表面固有抵抗測定器 (東亜電波工業 (株) 製 SME-8310) により、RH 40%/20℃の条件下で表面固有抵抗を測定した結果、 $1.01 \times 10^6 \Omega$ であった。

【0114】

実施例 9

実施例 7 で得られたDMAAを含むアクリルアミドジホスホン酸組成物65重量部に、360重量部の酸性リン酸 2 ヒドロキシエチルアクリレート (酸性リン酸ジエステル 1 モル + モノエステル 1 モル混合物)、2.5重量部のヘキサメチレンジオールジアクリレート、及び光重合開始剤として [イルガキュア651 + イルガキュア500 = 1.25 (重量部) + 1.25 (重量部)] を添加した以外は、実施例 4 と同様にして、重合体膜を作製した。得られた膜について、実施例 8 と同様にして表面固有抵抗を測定した結果、 $4.36 \times 10^5 \Omega$ であった。

【0115】

実施例10

実施例 1 と同様の反応容器に207 g (1 モル) のターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸 (TBAS: 三菱レイヨン (株) 製) 及び1.0 gのヒドロキノンモノメチルエーテルを入れ、200 g (2.02モル) のN, N-ジメチルアクリルアミド (DMAA) に溶解し、70℃まで昇温した。内温が70℃に到達したことを確認後、粉末投入口から、78 g (0.55モル) の無水リン酸を2時間の間に2回に分けて投入した。無水リン酸を添加する間、300~400 rpmで攪拌しながら内温を70~95℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、70~95℃で1時間熟成反応を行った。

【0116】

反応溶液 1 gをDMSO100 gに溶解し、測定した酸価 (1 NのKOH水溶液を使用。滴定終点: pH = 10.3。) は404.0 mg/gであった [固形分換算 (但し固形分は理論計算値)。ジ (ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸) ピロホスホン酸の理論酸価: 402.9 mg/g]。

【0117】

得られた70℃の反応溶液486 gに、9.9 g (0.55モル) の水を添加すると、90℃まで温度が上昇した。その後、攪拌下70~90℃で30分間加熱することにより加水分解した。得られた加水分解後の反応溶液を用いて測定した酸価 (1 NのKOH水溶液を使用。滴定終点: pH = 10.3) は594.6 mg/gであった (固形分換算。ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸の理論酸価: 585.4 mg/g)。これによりホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸が合成されたと判断した。

【0118】

実施例11、12

実施例2のホスホン酸基含有アクリルアミド重合体の11.5質量%溶液と、ポリビニルアルコール（商品名「エクセバールRS-2113」、（株）クラレ製）の10質量%水溶液とを、表3に示す固形分の配合割合に従って混合し、ポリマー溶液を調製した。得られたポリマー溶液を、ポリプロピレン製フィルムで作製した容器（底面；10 cm × 10 cm）に流延し、これを空気流通式乾燥器に入れ、常温から50℃まで昇温して約12時間乾燥した。生成した皮膜をスパチュラで剥離し、これを高温空気流通式乾燥器により130℃で3分間熱処理することにより厚さ100 μ mの導電性樹脂フィルムを作製した。

【0119】

実施例13、14

実施例2のホスホン酸基含有アクリルアミド重合体の11.5質量%溶液と、エクセバールRS-2113の10質量%水溶液と、トリメトキシメチルメラミン（商品名「スミテックスレジンM-3」、住友化学工業（株）製）の80質量%水溶液とを、表3に示す固形分の配合割合に従って混合することによりポリマー溶液を調製した以外は実施例11と同様にして、導電性樹脂フィルムを作製した。

【0120】

比較例1

エクセバールRS-2113の10質量%水溶液のみを用いた以外は実施例11と同様にして、導電性樹脂フィルムを作製した。

【0121】

比較例2

エクセバールRS-2113の10質量%水溶液と、スミテックスレジンM-3の80質量%水溶液とを、表4に示す固形分の配合割合に従って混合することによりポリマー溶液を調製した以外は実施例11と同様にして、導電性樹脂フィルムを作製した。

【0122】

実施例11～14及び比較例1、2で作製した導電性樹脂フィルムの物性を以下の方法で測定した。結果を表3及び4に示す。

【0123】

- (1) 外観：目視により透明性を評価した。判定基準を示す記号は、◎：「無色透明」、及び○：「僅かに白濁」をそれぞれ示す。
- (2) タツキネス：導電性樹脂フィルムを温度20℃／相対湿度50%の条件下で半日以上放置した後、指で触れ、その触感により判定した。判定基準を示す記号は、◎：「無し」、及び○：「僅かにベタつく」をそれぞれ示す。
- (3) 柔軟性：10 cm²の大きさに切り出した導電性樹脂フィルムを温度20℃／相対湿度50%の条件下で半日以上放置した後、2つ折りにした時の状態を評価した（180℃折り曲げ試験）。判定基準を示す記号は、◎：「特に良好」、及び○：「良好」をそれぞれ示す。
- (4) 耐水性：縦1 cm × 横4 cmの帯状サンプルを切り出し、縦 × 横の面積を測定し、これを基準とした。これを室温の水に浸漬し、30分後及び2日後に取り出し、縦横の長さをそれぞれ測定し、かかる縦 × 横の面積を算出し、膨潤率を求めた。また2日後の状態を目視により評価した。判定基準を示す記号は◎：「無色透明」、○：「僅かに白濁」、及び△：「白化又は白濁」をそれぞれ示す。
- (5) 耐メタノール性：縦1 cm × 横4 cmの帯状サンプルを切り出し、縦 × 横の面積を測定し、これを基準とした。これを室温のメタノールに浸漬し、30分後及び2日後に取り出し、縦横の長さをそれぞれ測定し、かかる縦 × 横の面積を算出し、膨潤率を求めた。また2日後の状態を目視により評価した。判定基準を示す記号は◎：「無色透明」、及び○：「僅かに白濁」をそれぞれ示す。
- (6) 表面固有抵抗：表面固有抵抗測定器（東亜電波工業（株）製 SME-8310）により、RH 50%/20℃、RH 65%/19℃及びRH 73%/19℃の条件下において測定した。

【0124】

【表 3】

例No.		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
配合割合 (質量部)	ホスホン酸基含有アクリルアミド重合体	20	40	18.2	36.4
	RS-2113	80	60	72.7	54.5
	M-3	0	0	9.1	9.1
フィルムの性状	外観	○	○	○	○
	タッキネス	○	○	○	○
	柔軟性	◎	◎	○	◎
耐水性	2日後の外観	○	○	△	△
	膨潤率 (%)	30分後	169	159	150
		2日後	172	159	166
耐メタノール性	2日後の外観	○	○	○	○
	膨潤率 (%)	30分後	103	105	113
		2日後	103	105	113
表面固有抵抗 (Ω)	RH 50%/20℃	2.4×10^5	9.6×10^4	8.8×10^6	8.5×10^4
	RH 65%/19℃	8.8×10^4	2.8×10^4	3.2×10^6	8.3×10^4
	RH 73%/19℃	1.1×10^5	2.1×10^4	7.9×10^4	4.1×10^4

【0125】

【表 4】

例No.		比較例 1	比較例 2
配合割合 (質量部)	RS-2113	100	90.9
	M-3	0	9.1
フィルムの性状	外観	◎	◎
	タッキネス	◎	◎
	柔軟性	◎	○
耐水性	2日後の外観	◎	○
	膨潤率 (%)	30分後	120
		2日後	135
耐メタノール性	2日後の外観	◎	○
	膨潤率 (%)	30分後	105
		2日後	107
表面固有抵抗 (Ω)	RH 50%/22℃	9.0×10^{13}	2.3×10^{12}
	RH 65%/19℃	9.0×10^{11}	1.2×10^{12}
	RH 75%/19℃	7.1×10^9	1.6×10^9

【0126】

表3に示すように、本発明の導電性樹脂組成物からなるフィルムは、透明性及び柔軟性に優れており、タッキネスが無い、あっても僅かである。本発明の導電性樹脂フィルムは、水又はメタノールへの浸漬によって膨潤や、僅かな白濁又は白化が起こるものの、溶解はせず、実用上問題ないレベルである。表面固有抵抗値に関して、本発明の導電性樹脂フィルムは、RH 50%/20℃及びRH 65%/19℃の測定では $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、RH 73%/19℃の測定では $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、いずれも標準的な導電性樹脂組成物の表面固有抵抗値よりも優れていた。これに対して比較例1及び2のフィルムは、本発明のリン系酸

残基含有アクリルアミド重合体を含まないもので、表4に示すように、実施例4, 5, 8, 9, 11~14の導電性樹脂フィルムよりも概ね4~8桁高い表面固有抵抗値を示した。このように本発明のリン系酸残基含有アクリルアミド重合体を樹脂組成物全体に対して20質量%程度含ませるだけで、従来使用されてきたポリビニルアルコール等の導電性樹脂の表面固有抵抗値を低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0127】

【図1】 ガラス平板2枚の間に組成物を挟んだ状態を示す部分断面側面図である。

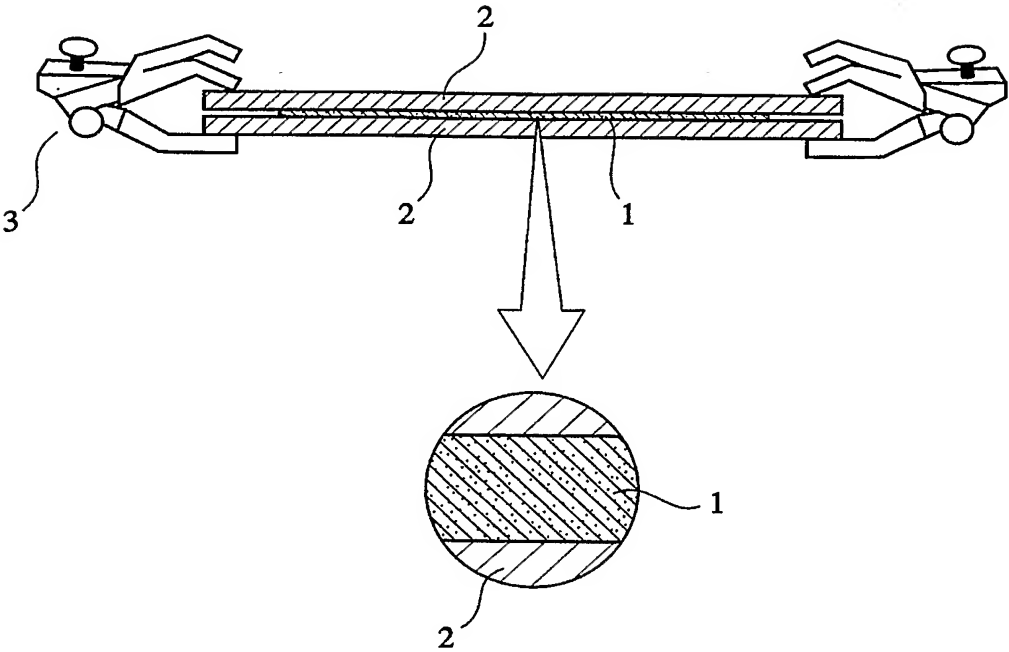
【図2】 ガラス平板2枚の間に組成物を挟んだ状態を示す平面図である。

【符号の説明】

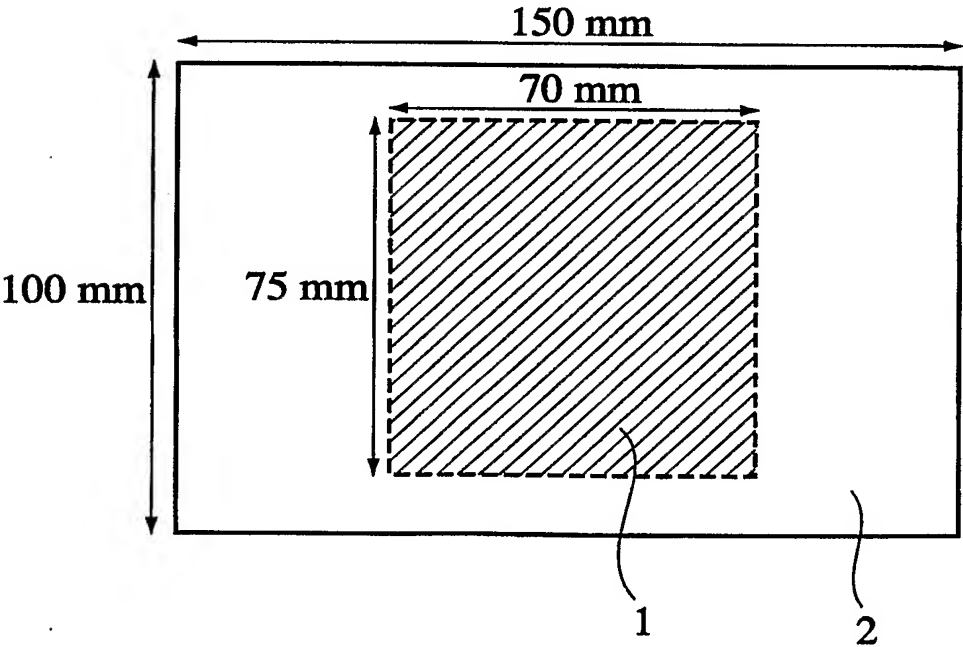
【0128】

- 1・・・組成物
- 2・・・ガラス平板
- 3・・・クリップ

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いリン系酸残基密度のリン系酸残基含有アクリルアミド系重合体を製造できるリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物、それを用いたリン系酸残基含有含有アクリルアミド（共）重合体とその用途、及びそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 N-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド単量体と、リン酸源化合物とを反応させ、得られた反応物を加水分解することにより、高いリン系酸残基密度のリン系酸残基含有アクリルアミド系重合体を製造できるリン系酸残基含有アクリルアミド誘導体組成物が得られる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 8 8 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 1 8 7 8 3 3]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

奈良県生駒郡三郷町城山台 5 丁目 1 1 番 1 2 号

氏 名

ユニケミカル株式会社